

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 4

УДК 541.64:539.5

## РЕГУЛИРОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВА ИЗМЕНЕНИЕМ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА, ИЗ КОТОРОГО ПОЛУЧЕН ПОЛИМЕР

*Г. П. Андрианова, Е. Л. Нарожная*

Обнаружен и исследован эффект зависимости вязкости расплава полимера от концентрации раствора (на примере растворов полистирола в *n*-ксилоле), из которого полимер был выделен сублимацией или испарением растворителя. Максимальные различия вязкости расплава в зависимости от концентрации исходного раствора достигают 20-кратного и на них влияет молекулярный вес полимера. Высказано предположение о существовании двух крайних устойчивых структурных форм расплавов полимеров — гомогенной сетки флуктуационных зацеплений и системы агрегированных макромолекул.

В настоящее время сложилось два принципиально различных подхода к оценке структуры аморфных полимеров, в частности, расплавов полимеров (в том числе кристаллизующихся). Первый из них трактует аморфные полимеры как гомогенные до молекулярного уровня среды, вследствие чего устанавливаются различного рода соотношения между характеристиками единичной макромолекулы и свойствами материала. В наиболее ярком виде этот подход выражен в установлении корреляции между молекулярными параметрами и реологическими свойствами растворов и расплавов [1, 2]. Этот подход базируется на большом объеме экспериментальных фактов и в настоящее время является практически общепризнанным.

Между тем постепенно развивается также второй подход к оценке свойств аморфных полимеров, связанный с представлением о существовании в них упорядоченных и достаточно устойчивых структурных образований. Этот подход основан как на прямых структурных исследованиях [3—5], так и на наблюдениях, свидетельствующих о влиянии предыстории материала на его прочностные характеристики [6], деформационные и релаксационные свойства стеклообразных материалов [7—9]. Кроме того, учитывается влияние режима, предшествующего деформированию, на эластичность расплава и условия возникновения неустойчивого течения [10, 11]; влияние условий синтеза, определяющих структуру материала, на механические свойства твердых аморфных полимеров [12] и реологические свойства расплавов [13]; существование вторичных переходов выше температуры плавления [14]. В этой связи особый интерес представляет обнаруженный нами [15, 16] эффект влияния природы растворителя, из которого получен полимер, на его вязкость — характеристику, ранее казавшуюся наиболее стабильной и однозначно связанной с молекулярным строением вещества.

Данная работа посвящена исследованию этого эффекта и рассматривает роль концентрации раствора, из которого получен полимер, на вязкость расплава, стабильность структур, образованных в растворе и сохраняющихся в расплаве, возможный масштаб достижимых изменений вязкости и его связь со способом перехода от раствора к расплаву.

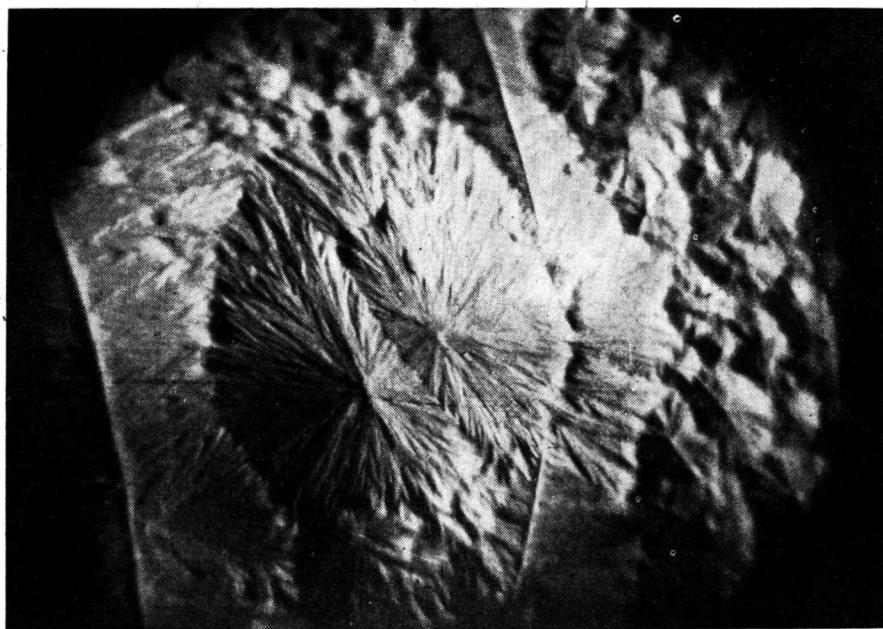


Рис. 1. Пример поверхности квази-структуры аморфного ПС, полученной после удаления растворителя из 20%-ного раствора ПС

Использовали три образца атактических полистиролов (ПС) с узкими МВР, полученных методом анионной полимеризации \*, со следующими характеристиками:

Образец	ПС-1	ПС-2	ПС-3
$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	150	200	378
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	1,05	1,14	1,22

$\bar{M}_v$  определяли по характеристической вязкости в толуоле при 25°;  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  — методом ультракардиоцентрифугирования. Для сравнения с этими полимерами испытывали также промышленный образец блочного полистирола ПС-С  $M_v=2,5 \cdot 10^5$ . Молекулярный вес этого образца, определенный методом светорассеяния, составляет  $3,5 \cdot 10^5$ . В качестве растворителей применяли *n*-ксиол (хороший растворитель для ПС).

Образцы получали либо сублимацией растворителя из раствора, замороженного жидким азотом, либо испарением растворителя. В первом случае полимер выдерживали в растворе при 20° не менее 12–14 суток для области концентраций полимера  $c=0-50\%$ . Более концентрированные растворы получали растворением при температуре кипения растворителя 138°. Для контроля низкоконцентрированные растворы также готовили при температуре кипения растворителя в течение 2 час. Растворитель удаляли методом лиофильной сушки при постепенном повышении температуры от –196° до комнатной.

Кристаллизация низкомолекулярного растворителя в высоковязкой среде полимера приводила к возникновению специфической «структуре» поверхности образцов ПС, обнаруживаемой после удаления растворителя (рис. 1). В действительности картина, показанная на рис. 1, представляет собой рецензу со структурой растворителя. По отношению к атактическому ПС, который вообще не способен кристаллизоваться, показанный «сферолит» представлял собой довольно любопытный артефакт «структурообразования» в аморфном полимере. При переходе к более концентрированным растворам, порядка 30% и выше, подобные явления исчезали.

Сушку растворов с концентрациями, большими 40%, проводили по описанной выше методике, однако температуру при этом повышали от –196 до –15° и в дальнейшем сушку проводили в изотермических условиях при –15°. Досушку полимера проводили при 80° в вакууме в течение не меньше 10–12 дней. Для контроля некоторые растворы низких концентраций (2–5%) сушка по этому же методу.

\* Эти образцы, синтезированные в Воронежском филиале ВНИИСК, были любезно предоставлены нам Г. И. Файделем.

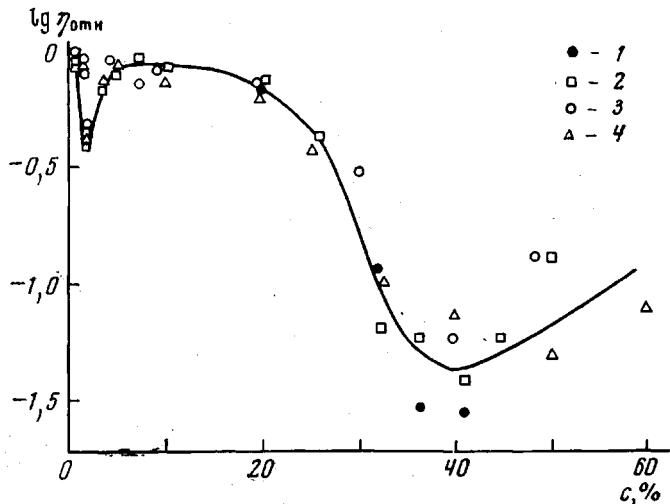


Рис. 2. Зависимость  $\lg \eta_{sp}$  расплава ПС от концентрации раствора в *n*-ксилоле  $c$ , из которого был получен образец, при напряжении сдвига  $\tau = 1 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup> и 190°

1 — ПС-1; 2 — ПС-2; 3 — ПС-3; 4 — ПС-4

Отдельную серию образцов готовили растворением полимера при температуре кипения ксилола с последующей отгонкой растворителя при той же температуре и досушкой полимера в вакууме при 80° в течение не менее 3 недель. Полноту удаления растворителя в процессе сушки устанавливали контрольным взвешиванием, в худшем случае гарантировали остаточное содержание растворителя не выше 0,03%.

Отсутствие изменения молекулярного веса в процессе замораживания, сублимации и испарения растворителя контролировали по характеристической вязкости и методом светорассеяния.

Кривые течения расплавов полимера, приготовленного по описанным выше методам, получали на микровискозиметре МВ-2 [17] при 190±1° в диапазоне напряжений сдвига  $\tau = (3-30) \cdot 10^4$  дин/см<sup>2</sup>.

Основной результат, полученный при измерении вязкости серии ПС, приготовленных из растворов в ксилоле разной концентрации, представлен на рис. 2. При построении этого рисунка ось ординат была пронормирована по значению вязкости расплава исходного образца, не прошедшим операцию растворения и удаления растворителя, так что числа на этой оси отвечают относительному изменению вязкости расплава, вызванному его структурообразованием в растворе. Обращает на себя внимание сам факт влияния концентрации раствора, из которого получен образец, на вязкость расплава, причем изменение вязкости может достигать 20-кратного. Этот факт является прямым свидетельством не только различия структуры полимера в растворе в зависимости от его концентрации, но и устойчивости этой структуры по отношению к последующему нагреванию до температуры, на 100° превышающей температуру стеклования полимера. При этом, очевидно, утрачивается столь привычное для растворов и расплавов однозначное соответствие между вязкостью и собственным молекулярной характеристикой полимера.

Отсутствие однозначного соответствия между молекулярными характеристиками и механическими свойствами хорошо известно для кристаллических полимеров, что обусловлено образованием надмолекулярной структуры [18—21]. Аналогичные по смыслу факты, как отмечалось выше, известны в ограниченном объеме и для твердых аморфных полимеров. Описанный случай представляет собой, по-видимому, наиболее яркое проявление влияния структурообразования в аморфном полимере (расплава) на механические свойства материала.

Первая область падения вязкости на рис. 2 отвечает концентрациям ~2%. Этой области концентраций растворов, из которых получали иссле-

дованные полимеры, примерно соответствуют составы, для которых характерен переход от относительно разбавленных растворов к системе, где существует сплошная сетка флюктуационных зацеплений [22]. Это происходит при значении произведения концентрации на характеристическую вязкость порядка нескольких единиц. Поэтому падение вязкости в области низких концентраций можно связать с перестройкой структуры макромолекул от статистически свернутых цепей, взаимодействующих в случайных точках по объему, к структуре сплошной сетки. Это сопровождается изменением средней плотности упаковки макромолекул, которая сохра-

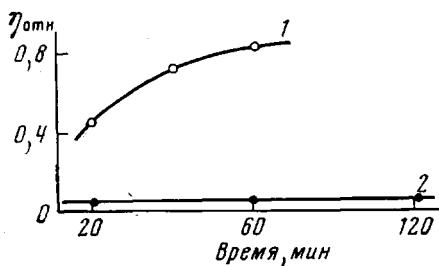


Рис. 3

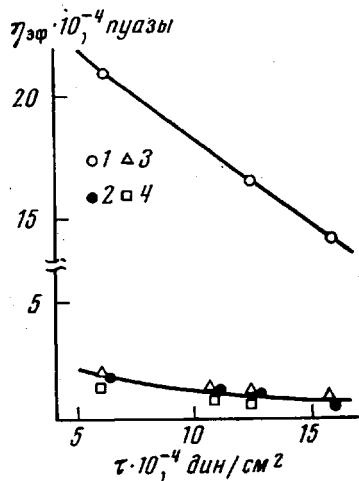


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $\eta_{\text{отн}}$  от продолжительности термостатирования образцов ПС-З, полученных из растворов, содержащих 2 (1) и 30–50% полимера (2) при  $\tau=1 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup> и 190°

Рис. 4. Кривые течения исходного расплава ПС-С (1) и образцов, полученных из раствора *n*-ксилола сублимацией растворителя из 32%-ного раствора (2) и выпариванием растворителя (3, 4) из 2 и 5%-ных растворов соответственно

няется в расплаве. Однако при нагревании образца происходит изменение структуры, возвращающейся к исходному состоянию. Об этом свидетельствует возрастание вязкости при выдержке образца в расплаве при 190° в течение до 2 час. (рис. 3). Поэтому следует полагать, что структурное состояние, отвечающее левому минимуму на рис. 2, неустойчиво, хотя факт его существования очень легко устанавливается вискозиметрическими методами.

Возрастание вязкости вследствие выдержки расплава при повышенной температуре (рис. 3) по масштабу отвечает изменению вязкости, наблюдаемому при переходе к концентрациям, большим 2%, когда вязкость становится практически такой же, как и вязкость расплава, который вообще не подвергался операции растворения. Различие не превышает  $\pm 15\%$ , что сопоставимо с точностью измерения вязкости, поскольку ошибки в измерениях вязкости могут достигать  $\pm 10\%$  (большая точность не требовалась задачами данной работы). Здесь можно говорить о достижении области весьма устойчивой структуры, одинаковой как для расплава, так и для растворов в диапазоне средних концентраций. Может быть высказано предположение, что эта структура должна характеризоваться как статистическая гомогенная (на сегментальном уровне размеров) сетка зацеплений.

Казалось бы, такое состояние сохранится и при дальнейшем повышении концентрации исходного раствора вплоть до расплава, что отвечало бы обычным представлениям о структуре концентрированных растворов и

расплавов. Тем более удивительным представляется факт очень резкого падения вязкости при переходе к концентрациям исходного раствора  $\sim 20\%$  с достижением минимума вязкости в области 35—40% и очень незначительного, а возможно и отсутствующего вообще, роста вязкости вплоть до концентраций  $\sim 60\%$ . О том, что происходит в области еще более высоких концентраций судить трудно из-за неполной тождественности условий приготовления образцов в области составов до  $\sim 60\%$  и выше.

Ответ на вопрос о том, насколько устойчива структура, отвечающая второму минимуму на рис. 2, также содержится на рис. 3, из которого следует, что термостатирование в этом случае не приводит к каким-либо заметным изменениям вязкости, так что структуру, отвечающую этой области концентраций, следует трактовать как устойчивую, хотя и совершенно иную, нежели в области средних концентраций или исходного расплава.

Полученные экспериментальные факты дают только косвенное представление об изменениях структуры растворов и расплавов. Поэтому суждения о том, какова специфика структурных форм, могут быть только предположительными. Так, можно считать, что если в области концентраций  $\sim 3$ — $20\%$  подвижность макромолекул достаточна, чтобы доминирующей структурной формой была статистическая гомогенная сетка зацеплений, при повышении концентрации подвижность падает и доминирующей формой структурообразования становится ассоциирование. Последнее связано с тем, что по мере повышения концентрации система приближается к области стеклования. Поэтому важное значение приобретает эффект структурной негомогенности (микромозаичности), хорошо и многократно наблюдаемый прямыми методами для кристаллических, и в последнее время все более часто подчеркиваемый и для аморфных полимеров. Отсюда следует предположение, что области второго минимума отвечают образование устойчивых надмолекулярных структурных элементов. Вследствие этого становятся возможными и, по-видимому, доминирующими движения, осуществляемые негомогенным образом, т. е. не только посредством сегментальных перемещений, но и перемещением негомогенных структурных узлов как единого целого, аналогично тому, как это наблюдалось нами [23, 24] в случае модифицирования расплава полимера микробавками олигомеров, что также приводило к большим изменениям вязкости. Конечно, «структурное» объяснение носит характер только предположения, но несомненен факт исключительно сильного падения вязкости расплава полимера, если последний был получен из раствора в хорошем растворителе, содержащего 35—60% полимера.

Положение точек на рис. 2 практически не зависит от того, при какой температуре (комнатной или при кипении растворителя) был получен раствор и какова конкретно была скорость повышения температуры при сублимации растворителя, хотя эти факторы до некоторой степени влияют на разброс экспериментальных точек.

Мало влияют на полученные результаты и молекулярный вес исследуемых образцов и их полидисперсность, хотя, как видно из положения точек в области правого минимума на рис. 2, с понижением молекулярного веса наблюдается тенденция к усилению обсуждаемого эффекта. Эта группа вопросов, имеющая второстепенное значение для настоящего рассмотрения, нуждается в дальнейшем экспериментальном исследовании.

Если чистый полимер готовится удалением растворителя путем выпаривания, то при этом последовательно проходит весь ряд концентраций (независимо от начальной), и структуре расплава должна отвечать структура того раствора, которая была наиболее устойчивой. Измерения показали (рис. 4), что вязкость расплава образца, полученного выпариванием растворителя, отвечает второму (правому) минимуму на рис. 2, т. е. понижена по сравнению с исходным образом в 14—16 раз. Это под-

тврждает сделанный ранее (рис. 3) вывод о высокой устойчивости раствора в области концентраций, отвечающих правому минимуму рис. 2.

Таким образом, вязкость расплава оказалась в сильной мере чувствительной к тому, из раствора какой концентрации был получен образец. Этот результат следует трактовать как свидетельство в пользу того, что для каждой концентрации характерна своя структура полимера, растворенного в нем. Такая структура оказывается очень устойчивой и сохраняется не только после удаления растворителя, но и после плавления полимера, несмотря на то, что при этом сегментальная подвижность велика и можно ожидать структурной перестройки материала по направлению к формированию наиболее устойчивой структуры.

Исходя из полученных результатов измерений вязкости, можно полагать, что расплав полимера существует в двух крайних различных устойчивых структурных формах. Одна из них отвечает исходному расплаву, растворам с концентрацией 2—20% и полученному из них сублимацией растворителя расплаву. Другая — растворам с концентрацией ~35—60% и полученным из них расплавом. Предположительно, эти структурные формы представляют собой гомогенную флуктуационную сетку зацеплений и систему, состоящую из агрегированных макромолекул, соответственно.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8 I 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. C. Berry, T. G. Fox, *Advances Polymer Sci.*, 5, 261, 1968.
2. B. E. Древаль, А. Я. Малкин, Г. О. Ботвинник, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, 11, 1055, 1973.
3. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 170, 1368, 1968; Высокомолек. соед., A11, 329, 1969.
4. G. S. Yeh, *J. Macromolec. Sci.*, B6, 451, 1972.
5. J. J. Klement, P. H. Geil, *J. Macromolec. Sci.*, B6, 505, 1971.
6. М. К. Курбаналиев, А. А. Тагер, Б. Н. Нарзулаев, Н. С. Расулов, И. К. Дустов, Б. Е. Древаль, А. А. Аникеева, Механика полимеров, 1973, 360.
7. M. S. Ali, R. P. Sheldon, *IUPAC International Symposium on Macromolecules*, Leiden, The Netherland, Sept., 1970, Preprints, p. 519.
8. С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., B13, 318, 1971.
9. T. C. Ho, F. A. Myers, S. S. Sternstein, *2-nd International Conference Yield, deformation and Fracture of Polymers*, England, 1973.
10. H. Horak, *Kunststoffe*, 55, 158, 1965.
11. P. Fiedler, H. Griessmann, R. Berger, *Plaste und Kautschuk*, 12, 517, 1965.
12. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Докл. АН СССР, 156, 924, 1964; 165, 1323, 1965.
13. A. R. Berens, V. L. Folt, *Trans. Soc. Rheol.*, 11, 5, 1967.
14. P. P. A. Smit, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, 250, 27, 1972.
15. Г. П. Андрианова, Н. П. Красникова, Высокомолек. соед., B14, 4, 1972.
16. Г. П. Андрианова, Тезисы международного симпозиума по макромолекулам, Англия, 1973.
17. Н. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, *Пласт. массы*, 1963, № 10, 45.
18. Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 150, 331, 1963.
19. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., A9, 267, 1967.
20. R. J. J. Samuels, *J. Polymer Sci.*, C20, 253, 1967; 6, A-2, 2021, 1968.
21. B. Maxwell, *J. Polymer Sci.*, C9, 43, 1965.
22. А. Я. Малкин, Г. В. Бережная, Г. В. Виноградов, Механика полимеров, 1972, 896.
23. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 183, 587, 1968.
24. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A13, 1564, 1971.